

Influencia de las Condiciones de Operación sobre el Comportamiento de una Celda de Combustible PEM de H_2/O_2 a Escala Prototipo

Silvina Ramos, Gustavo Andreasen, Walter Triaca

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64, CC. 16, Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina, sramos@inifta.unlp.edu.ar

Resumen - Se presentan resultados de la evaluación del comportamiento en operación de una celda de combustible unitaria PEM de hidrógeno/oxígeno a escala prototipo construida con electrodos porosos de difusión de gas desarrollados en el laboratorio con incorporación de nanopartículas de Pt policristalinas soportadas sobre Vulcan XC-72. Las curvas de polarización muestran los perfiles típicos donde se distinguen las diferentes zonas de pérdidas de energía asociadas a los fenómenos limitantes. Se estudia la influencia de la variación de la temperatura de operación de la celda de combustible y de la humidificación de los gases de alimentación sobre su desempeño y se propone un método de activación de los electrodos porosos de difusión de gas utilizados en la celda de combustible prototipo.

Palabras Clave: celda de combustible PEM, hidrógeno, nanopartículas de Pt

Influence of operating conditions on the behaviour of a hydrogen/oxygen PEM fuel cell prototype

Abstract - Results on the behaviour of a built in-house hydrogen/oxygen single PEM fuel cell are presented. Gas diffusion electrodes with polycrystalline Pt nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon were prepared in our laboratory. The experimental polarization curves show a typical profile where the different region of energy losses associated with limiting phenomena are distinguished. The influence of the operation temperature and gas stream humidification on fuel cell performance is evaluated. An activation method for the fuel cell gas diffusion electrodes is proposed.

Keywords: PEM fuel cell, hydrogen, Pt nanoparticles

INTRODUCCIÓN

La forma más eficiente para utilizar la energía química del hidrógeno es su conversión directa a electricidad en celdas de combustible (CC) (Srinivasan, 2006). Estos dispositivos operan con alta eficiencia de conversión no limitada por la restricción de Carnot ya que no existen etapas intermedias de conversión de calor a trabajo mecánico. En una CC de H_2/O_2 los reactivos alimentan a los electrodos (ánodo y cátodo) constituidos por materiales porosos catalizados que se encuentran en un electrolito

adecuado estableciéndose una diferencia de potencial que mantiene un flujo de electrones. Las CC de membrana de intercambio de protones (PEM) se encuentran entre los sistemas más estudiados ya que presentan diversas ventajas para aplicaciones en transporte automotor y dispositivos portátiles tales como baja temperatura de operación, alta densidad de energía y alta eficiencia de conversión. En una CC PEM de H_2/O_2 el H_2 gaseoso difunde a través de la estructura porosa del ánodo, se disuelve en el electrolito que ocupa parcialmente los poros del electrodo y posteriormente llega hasta los sitios ac-

tivos del catalizador donde se produce la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH). Los electrones liberados fluyen por un circuito externo y los protones (H^+) migran a través de la membrana hacia el cátodo donde reaccionan con el O_2 dando lugar a la reacción de reducción de oxígeno (RRO) para formar H_2O como producto final. Para las reacciones electroquímicas de interés en CC se requieren electrocatalizadores que aumenten la velocidad de la reacción de transferencia de carga siendo el Pt uno de los más utilizados. Entre los avances recientes más importantes en CC PEM se pueden destacar el desarrollo de membranas fluorsulfónicas, la reducción de la carga de Pt en los electrodos utilizando nanopartículas soportadas en carbón de alta área específica, el impregnado de la capa activa del electrodo con electrolito de conducción protónica para extender la zona de reacción y la optimización de la estructura del ensamble electrodo-membrana PEM-electrodo (MEA) posibilitado así la reducción del costo por kilovatio de potencia.

Los electrodos porosos de difusión de gas (EPDGs) de las CC consisten en una capa difusora de gases (CDG) altamente porosa e hidrofobizada con politetrafluoroetileno (PTFE) y una capa activa (CA) que contiene el electrocatalizador Pt soportado sobre carbón. Una revisión de los diferentes métodos de fabricación puede encontrarse en las referencias (Mehta and Cooper, 2003; Dhathathreyan and Rajalakshmi, 2007). El MEA constituye el corazón de la CC y se conforma con los EPDGs catalizados y la membrana en una estructura tipo sándwich.

En este trabajo se estudia el comportamiento en operación de un prototipo de CC unitaria PEM de H_2/O_2 construido con EPDGs e incorporación de nanopartículas de Pt policristalinas soportadas sobre Vulcan XC-72. Se evalúa la influencia de la variación de la temperatura de operación de la CC (T_{celda}) en un intervalo de $25^\circ C$ a $70^\circ C$ y del grado de humidificación de los gases (secos, humidificación de H_2 , humidificación de H_2 y O_2) sobre el desempeño de la CC. Se presenta, además, un protocolo de testeo para la CC prototipo.

EXPERIMENTAL

Se fabricaron EPDGs catalizados con nanopartículas de Pt policristalinas con los que se constru-

yeron ensambles MEA. El electrolito utilizado fue una membrana Nafion® 117 (DuPont). Se construyó una CC unitaria de H_2/O_2 y se evaluó su desempeño bajo diferentes condiciones operativas. A continuación se detallan las etapas que se siguieron para la fabricación de los EPDGs con los que posteriormente se construyeron los ensambles de la CC prototipo.

Preparación de la capa difusora de gases

Una cantidad conocida de negro de acetileno Shawinigan se dispersa en alcohol isopropílico, se humedece con agua destilada y se adiciona suspensión de PTFE (TE-3893, DuPont). La mezcla obtenida se agita en un baño ultrasónico hasta formar una tinta homogénea que se mantiene en constante agitación hasta el momento de utilizarla para la formación de la CDG. El contenido de PTFE fue de 35% p/p expresado en términos del peso total de la mezcla. Como soporte de los electrodos se utiliza tela de grafito (CPW-003 Textron). La tinta preparada se distribuye uniformemente mediante una técnica de pincelado sobre ambos lados del soporte. Se coloca sobre una placa calefactora y se deja secar a $100^\circ C$ durante 2 a 3 min. Se rola una vez y el procedimiento se repite hasta alcanzar una carga de 4 mg/cm^2 . La estructura compuesta se trata térmicamente en un horno a $300^\circ C$ durante 15 min y se vuelve a rolar. Se obtuvo una CDG de $100 \mu m$ de espesor expresado en términos de la suma de los espesores de las sucesivas capas aplicadas a la tela de carbón en concordancia con lo informado en las referencias (Mehta and Cooper, 2003; Dhathathreyan and Rajalakshmi, 2007).

Preparación de la capa activa

Se prepara una suspensión homogénea utilizando como catalizador Pt 20% (E-TEK, Inc.) soportado sobre carbón Vulcan XC-72 y solución de Nafion® al 5% en peso. La carga de Pt fue de 1 mg/cm^2 tanto para el ánodo como para el cátodo. Se conoce que la incorporación de Nafion® en la CA facilita la óptima utilización del catalizador ya que permite el contacto íntimo con la membrana PEM y aumenta el área de contacto entre la membrana y las nanopartículas de Pt extendiendo la zona de reacción

trifásica (gas/electrolito/catalizador). La carga de Nafion® en la CA fue de $2,8 \text{ mg/cm}^2$ (Antolini et al., 1999) lo que representa un 35,7% p/p de Nafion® expresado en términos del peso total de la mezcla. La suspensión preparada se mantiene 2 h en un baño ultrasónico. Luego se deposita cuantitativamente sobre uno de los lados de la CDG mediante un procedimiento de pincelado. Posteriormente se impregna con solución de Nafion® mediante la técnica de pincelado a fin de promover el contacto trifásico. Como etapa final se deja secar el electrodo a 100°C durante 5 min siendo el espesor final de la CA $43,5 \mu\text{m}$. Se obtienen así EPDGs de gran área superficial.

Tratamiento de la membrana Nafion®

Previo al armado de los ensambles la membrana se somete a un tratamiento de inmersión en diferentes medios a 80°C durante 1 h en cada uno de acuerdo a la siguiente secuencia: en agua destilada para hidratar la membrana y disolver los contaminantes superficiales; en H_2O_2 10 volúmenes para remover las impurezas orgánicas presentes en la superficie de la membrana; en agua tridestilada para enjuagar la solución de H_2O_2 repitiendo esta etapa una vez más; en H_2SO_4 1 M para remover los contaminantes metálicos presentes y protonar la membrana y en agua tridestilada dos veces para remover trazas de H_2SO_4 e hidratar la membrana reduciendo su resistencia a la conducción de H^+ .

Desarrollo de los ensambles MEA

Los EPDGs, ánodo y cátodo, son colocados simétricamente con la membrana Nafion® entre ellos de modo que las CAs queden en contacto íntimo con la membrana. El conjunto así dispuesto se prensa durante 5 min a 155°C y 70 kg/cm^2 de presión. Este método de prensado en caliente permite obtener un ensamble compacto y mecánicamente resistente con un buen contacto entre las CAs y la membrana. El área geométrica de los electrodos fue de 4 cm^2 (Fig. 1).

Diseño de la celda prototipo

Se diseñó y construyó un prototipo de CC unitaria PEM de H_2/O_2 (Fig. 2). El prototipo consta de dos placas de grafito (a) en las que se tornearon ori-

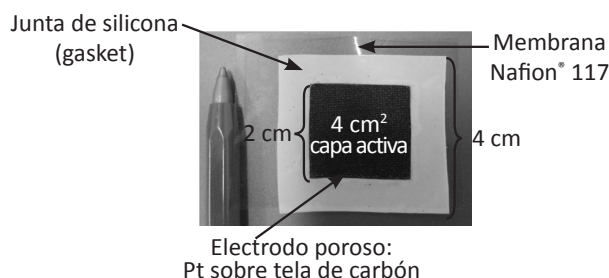


Figura 1 - Ensamble MEA construido para la CC

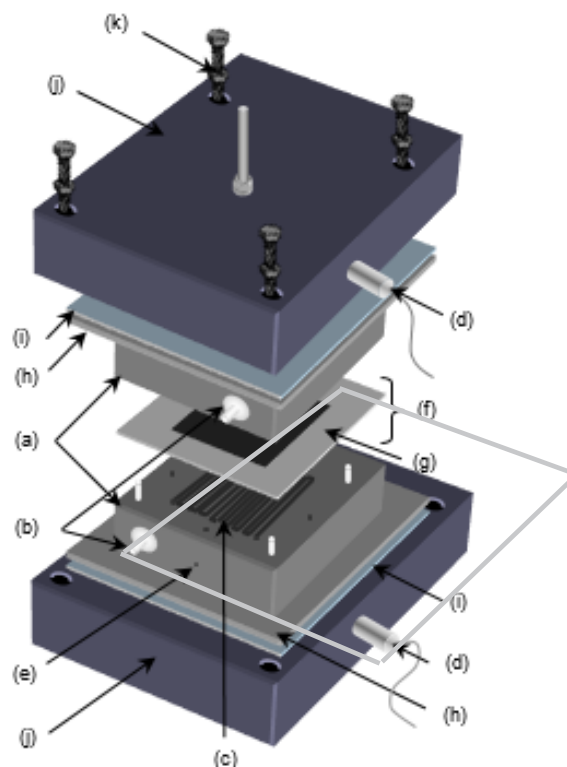


Figura 2 - Esquema del prototipo de CC

ficios para acoples rápidos de entrada y salida de H_2 y O_2 (b), canales para flujo de gases con geometría serpentina (c), perforaciones para resistencias calefactoras (d) y termocuplas (e). El MEA (f) se coloca entre las placas de grafito junto con los gaskets (g). Hacia ambos lados de las placas de grafito se encuentran las placas de cobre que actúan como colectores de corriente (h). Separados por un material aislante (i) se ubican placas de aluminio (j) que mediante tornillos (k) ajustados con un torquí-

metro permiten el cierre completo de la CC prototipo construida.

Las medidas fueron realizadas utilizando una estación de testeo diseñada para el control de los parámetros experimentales y la adquisición de los datos equipada con controles de temperatura de la CC y de los humidificadores de gases (T_{hum}). Se utilizaron resistencias calefactoras insertas en las placas de aluminio para mantener T_{celda} constante controlada mediante un software específico de la unidad de testeo. El sensor de T_{celda} se ubica estratégicamente en la CC de modo que el software es capaz de identificar rápidamente las variaciones y responder inmediatamente encendiendo o apagando las resistencias calefactoras acopladas a la CC para mantener T_{celda} constante. Se obtuvieron curvas de polarización (CPs) mediante una técnica de medición de estado estacionario que consiste en registrar los datos una vez que el potencial (E) alcanza un valor estable para una determinada densidad de corriente (i). Previo a la evaluación del comportamiento en operación de la CC se aplicó un protocolo de testeo que se describe a continuación. Se deja la CC al potencial de circuito abierto (E_{ca}) a 25°C con circulación de gases secos durante 15 min. A continuación se drena corriente a un potencial constante (E_{cte}) de 0,5 V durante 30 min. Luego se lleva la corriente a cero y se aplica un pulso de activación de corriente durante 3 min para que el potencial sea de 0,5 V. A fin de activar los electrodos se repite el procedimiento de aplicación del pulso 3 veces. Cuando la CC drena corriente a E_{cte} genera agua por la reacción electroquímica humidificando así la membrana que favorece el transporte de H^+ . La implementación de esta rutina de trabajo permite partir de condiciones iniciales estandarizadas para la CC prototipo. El control de T_{celda} se enciende luego de la aplicación del segundo pulso de activación a fin de aportar la cantidad de agua adicional que la membrana requiere para operar a altos valores de T_{celda} .

Se realizaron medidas a E_{cte} y, periódicamente, se interrumpió el potencial para realizar CPs y evaluar el desempeño de la CC bajo diferentes condiciones de operación. Se determinó también la dependencia de la potencia (P) con el drenaje de corriente. Se utilizó un leve exceso de H_2 y O_2 (99,998%) respecto a los calculados a partir de la ley de Faraday a una presión absoluta de entrada de gases de

aproximadamente 1 atm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento de la CC sin humidificación de gases a 25°C. Proceso de activación

Se evaluó el comportamiento en operación de la CC prototipo sin humidificación de gases a 25°C. Si bien a esta temperatura las reacciones electródicas son lentas permiten tener una primera aproximación del comportamiento general de la CC prototipo. Se obtuvo un valor de E_{ca} de ~0,9 V, coincidente con lo informado previamente (Srinivasan, 2006). Si bien en una CC en medio ácido a 1 atm de presión y 25°C el potencial debería ser 1,23 V (Carrette et al., 2012) difícilmente se observen potenciales superiores a 1 V debido a que ocurren reacciones paralelas o mezcla de gases que reducen el potencial.

Se evaluó la estabilidad del potencial al drenar una corriente constante durante 100 min de modo que el potencial alcance un valor constante de 0,5 V (activación del electrodo). En la Fig. 3 se muestran las CPs antes y después del proceso de activación.

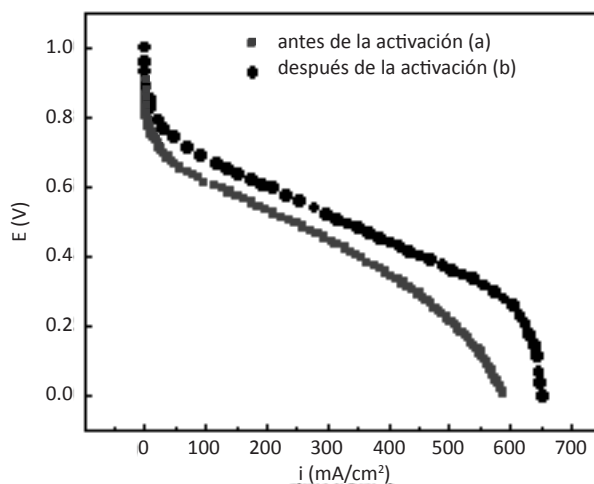


Figura 3 - CPs a 25°C con gases secos, antes (a) y después (b) del proceso de activación

Si bien las CPs proporcionan información general respecto al comportamiento global de la CC en aplicaciones prácticas es importante considerar la densidad de potencia para cada punto de la CP. La den-

sidad de potencia máxima obtenida luego de la aplicación del pulso de activación E_{cre} fue de 182 mW/cm^2 a $i = 487 \text{ mA/cm}^2$, que representa un aumento del 30% respecto al valor antes de la activación. Las CPs posteriores al proceso de activación experimentan un leve aumento del E_{ca} [Fig. 3 (b)]. Por otro lado, para un potencial de $0,5 \text{ V}$, se observa un aumento de i que se encuentra en el orden de los 80 mA/cm^2 luego de la activación de los electrodos. También se evidencia una mejor definición de las regiones a bajas i (sobrepotenciales de activación) y altas i (sobrepotenciales de concentración).

Efecto de la humidificación del H_2

Se evaluó el efecto de la humidificación del H_2 sobre el comportamiento en operación de la CC prototipo a 25°C . Para la humidificación del H_2 antes de su ingreso a la CC se lo hace burbujear en agua a 70°C . En la Fig. 4 se presentan las CPs de la CC prototipo para condiciones de gases secos y de humidificación de H_2 superpuestas con las correspondientes curvas de potencia. Se observa un leve aumento del E_{ca} por efecto de la humidificación del H_2 que se encuentra en el orden de los 41 mV . A densidades de corriente intermedias, de $\sim 265 \text{ mA/cm}^2$ el voltaje de la CC aumenta aproximadamente 90 mV . En la zona lineal de la Fig. 4 predominan los sobrepotenciales óhmicos que son los que causan las mayores pérdidas de energía en la CC prototipo. Se observa cómo el voltaje disminuye linealmente con el aumento de i . La utilización de gases secos produce una disminución del desempeño del sistema que se manifiesta como un aumento de la pendiente de la región lineal de las CPs evidenciando que el problema está asociado al aumento de la resistencia óhmica de la membrana debido a la disminución del contenido de agua. En la última región de las CPs la CC no puede mantener la corriente solicitada por la carga debido a la falta de reactivos en la zona activa de los electrodos limitados por el fenómeno de transporte de masa. En la Fig. 4 se observa también cómo aumenta la potencia con el aumento de i hasta alcanzar un máximo que determina la máxima densidad de potencia ($P_{\text{máx}}$) por unidad de área de la CC prototipo. Se evidencia un aumento de densidad de potencia que se encuentra en el orden del 23% cuando la CC opera con humidificación de H_2 debi-

do a una disminución de la resistencia al transporte de H^+ a través de la membrana.

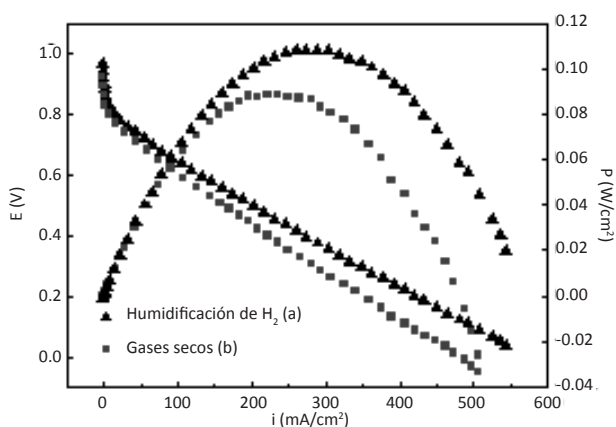


Figura 4 - CPs y de P vs. i a 25°C , con humidificación de H_2 (a) y gases secos (b)

Efecto del aumento de T_{celda}

Se evaluó el efecto del aumento de T_{celda} sobre el desempeño de la CC prototipo manteniendo constantes todas las demás condiciones de humidificación y caudales. La Fig. 5 muestra las CPs para T_{celda} : 25°C , 40°C , 60°C y 70°C . Se observa una mejora en el comportamiento de la CC con el aumento de T_{celda} principalmente a mayores valores de i . La zona lineal de las CPs a 25°C y 40°C son casi paralelas indicando que las pérdidas óhmicas no varían significativamente a estas temperaturas. La misma observación es válida para las CPs a 60°C y 70°C . La $i_{\text{máx}}$ experimenta un aumento del orden del 23% cuando la T_{celda} es 70°C respecto al valor encontrado a 25°C . Los sistemas que operan a altas temperaturas también presentan menores sobrepotenciales a bajas corrientes atribuibles a la ausencia de contribuciones apreciables del sobrepotencial de activación. El incremento de T_{celda} favorece la cinética de las reacciones electroquímicas involucradas dando como resultado una mejora en el comportamiento global del sistema. Sin embargo altas T_{celda} pueden conducir a la deshidratación de la membrana y a la disminución de su conductividad con lo que disminuye el desempeño de la CC (Haijiang Wang et al., 2012). Es por ello que tanto a 60°C como a 70°C no se observa variación apreciable en

el desempeño de la CC y se obtiene prácticamente la misma pendiente.

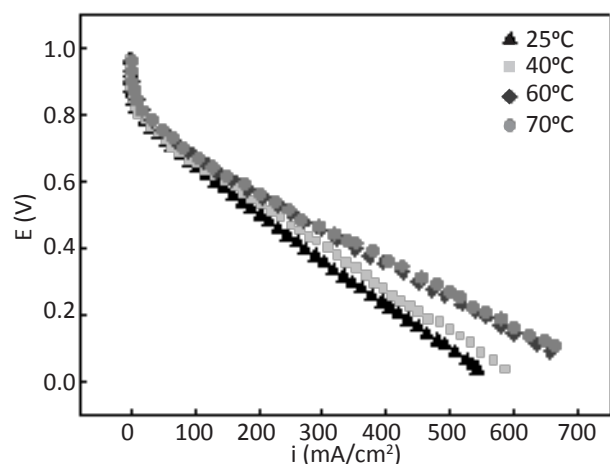


Figura 5 - CPs a diferentes T_{celda}

En la Fig. 6 se muestra la variación de la máxima densidad de potencia de la CC prototipo a diferentes T_{celda} .

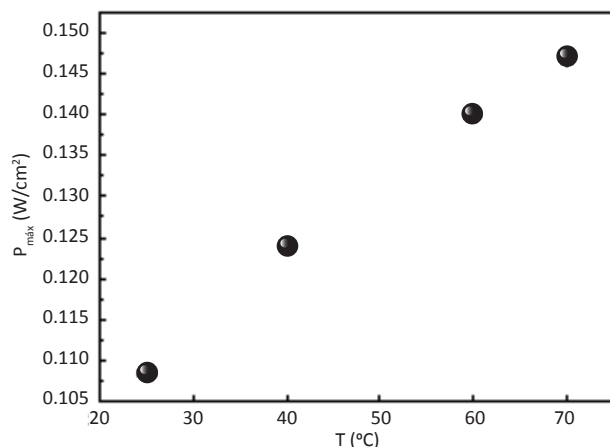


Figura 6 - P_{max} a diferentes T_{celda}

Se observa un aumento prácticamente lineal de P_{max} al aumentar la temperatura que representa un incremento del 37% para T_{celda} de 70°C respecto al valor encontrado a 25°C.

Efecto de la humidificación de H_2 y O_2 a 60°C

Se evaluó el efecto de la humidificación de H_2 y O_2 a T_{hum} de 70°C sobre el comportamiento de la CC prototipo a 60°C. La Fig. 7 muestra las CPs donde se observan bajos valores de i y alta inestabilidad del sistema debido al exceso de agua en la CC por efecto de la humidificación de ambos gases.

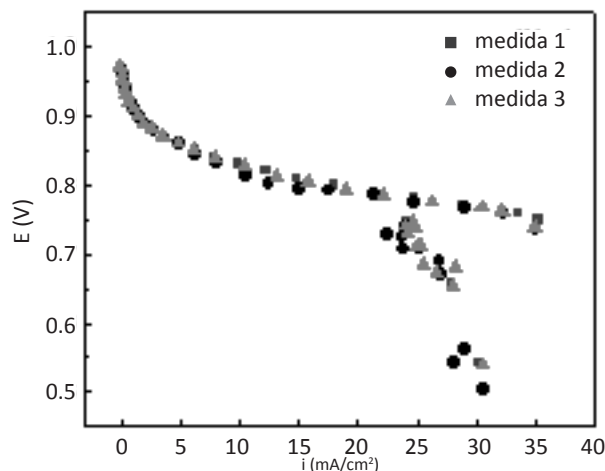


Figura 7 - CPs a 60°C, humidificación de H_2 y O_2

Los poros de los electrodos y los canales por donde ingresan los gases se llenan de agua inundando la CC lo que ocasiona la pérdida de zonas trifásicas dando como resultado caída del potencial y bajos valores de i . El agua suministrada a la CC proviene de los gases saturados con vapor de agua que ingresan a la CC y del agua generada por la RRO en el compartimento catódico. Además, del lado de la membrana en contacto con el cátodo, la concentración de agua también aumenta debido a las moléculas que llegan del ánodo arrastradas por el transporte de H^+ . Los resultados de los ensayos indican que resulta conveniente no humidificar ambos gases para evitar así que la CC se “ahogue”. Circulando gases secos se logra restablecer el adecuado comportamiento de la CC ya que se consigue eliminar el exceso de humedad que limita el drenado de mayores i .

CONCLUSIONES

Se diseñaron y construyeron EPDGs cataliza-

dos con nanopartículas de Pt policristalinas soportadas sobre Vulcan XC-72. Se construyó un prototipo de CC unitaria PEM de H_2/O_2 y se evaluó su comportamiento en operación bajo distintas condiciones de trabajo. El mejor desempeño se obtuvo a $60^\circ C$ y con sólo humidificación de H_2 como resultado del aumento en la velocidad de reacción de los procesos electródicos con la temperatura y el aumento de la conductividad iónica de la membrana electrolítica con la humidificación. La humidificación simultánea de H_2 y O_2 produce bloqueo de los canales de circulación de los gases y de los sitios de reacción por exceso de agua dando como resultado caída de tensión y bajos valores de i . El transporte de H^+ a través de la membrana es un factor limitante en el desempeño de la CC. La insuficiente hidratación aumenta la resistencia al transporte de H^+ dando bajos valores de densidad de potencia, en tanto que el exceso de agua produce también su disminución debido a la inundación de los poros del electrodo y el bloqueo de los sitios activos.

Se elaboró un protocolo de testeo para la CC prototipo que incluye un procedimiento de activación de los EPDGs desarrollados. Este procedimiento permite partir de condiciones iniciales es-

tandarizadas para la CC prototipo.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a CONICET, ANPCyT, CIC y UNLP por la ayuda económica recibida.

REFERENCIAS

Srinivasan, "Fuel Cells: From Fundamentals to Applications", Springer, New York, 141, 208, (2006).

Mehta, Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing", J Power Sources, 114, 32-53, (2003).

Dhathathreyan, Rajalakshmi, "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell in Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology", Suddhasatwa Basu (Ed.), Springer, New York, 59-66, 54, (2007).

Antolini, Giorgi, Pozio, Passalacqua, "Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC", J Power Sources, 77, 136-142, (1999).

Carrette, Friedrich, Stimming, "Fuel Cells-Fundamentals and Applications", 1, 6, (2001).

Haijiang Wang, Hui Li, Xiao-Zi Yuan (Ed.), "PEM Fuel Cell Failure Mode Analysis", CRC Press, 73-108, (2012).